



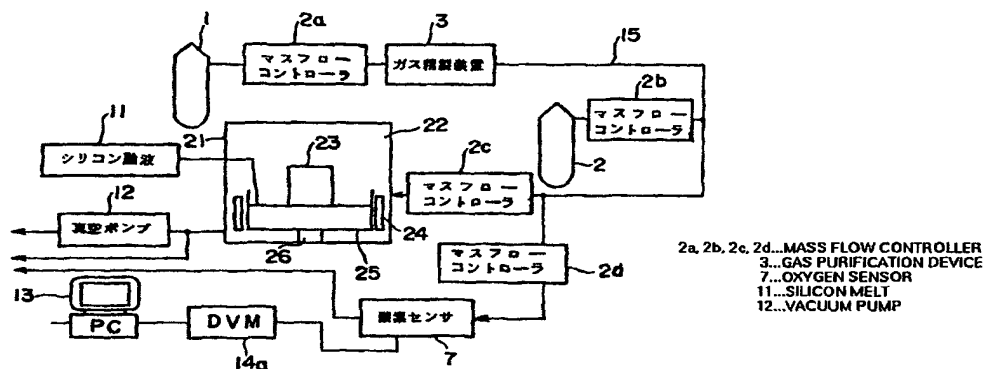
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C30B 13/00, 15/00		A1	(11) 国際公開番号 WO00/56955
			(43) 国際公開日 2000年9月28日(28.09.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01820		(74) 代理人 池田憲保, 外(IKEDA, Noriyasu et al.) 〒105-0003 東京都港区西新橋1丁目4番10号 第三森ビル Tokyo, (JP)	
(22) 国際出願日 2000年3月24日(24.03.00)			
(30) 優先権データ 特願平11/79250 1999年3月24日(24.03.99) JP		(81) 指定国 DE, KR, US	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本電気株式会社(NEC CORPORATION)[JP/JP] 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo, (JP) 宇宙開発事業団(NATIONAL SPACE DEVELOPMENT AGENCY OF JAPAN)[JP/JP] 〒105-8060 東京都港区浜松町2丁目4番1号 Tokyo, (JP) 財団法人 日本宇宙フォーラム (THE JAPAN SPACE FORUM)[JP/JP] 〒105-0013 東京都港区浜松町1丁目29番6号 Tokyo, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 筋 丈史(AZAMI, Takeshi)[JP/JP] 中村 新(NAKAMURA, Shin)[JP/JP] 日比谷孟俊(HIBIYA, Taketoshi)[JP/JP] 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo, (JP)			

(54)Title: METHOD FOR CONTROLLING MELT AND METHOD FOR GROWING CRYSTAL

(54)発明の名称 融液制御方法及び結晶の成長法



(57) Abstract

An irregular fluctuation of temperature in a melt which will interfere with the homogenization of crystal growth is suppressed. In the FZ method, for example, the partial pressure of oxygen which is one of the components constituting the atmosphere surrounding a melt is controlled to be, in particular, 1.8 E (-5) Mpa or more, which renders the temperature vibration in the melt to have a single cycle, which leads to substantially no irregularity of the temperature vibration, resulting in the formation of a crystal having high homogeneity. Further, in the CZ method, for example, the partial pressure of oxygen which is one of the components constituting the atmosphere surrounding a melt is controlled so as for the partial pressure of oxygen at the surface thereof to become higher, which reduces marangoni convection and thus renders the temperature vibration in the melt to have a single cycle, which in turn not only leads to substantially no irregularity of the temperature vibration, but also enables the control of the oxygen content in the melt, resulting in the formation of a crystal having high homogeneity.

(57)要約

結晶成長の均一化を妨げる融液中の不規則温度変動を抑制する。F Z法において、融液をとりまく雰囲気を構成する成分中、例えば、酸素分圧を制御して、酸素分圧が、特に、 $1.8 \times 10^{-5}$  MPa以上となるようにする。これによって、融液内の温度振動が単一周期となって、温度振動の乱れが無くなり、均一性の高い結晶が生成できる。さらに、C Z法においても、融液をとりまく雰囲気を構成する成分中、例えば、酸素分圧を制御して、表面酸素分圧を高圧に変化させる。これによって、融液表面におけるマランゴニ対流の強さが低減され、融液内の温度振動が単一周期となって、温度振動の乱れが無くなるばかりでなく、結晶中の酸素濃度を制御することができ、均一性の高い結晶が生成できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シネラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

## 融液制御方法及び結晶の成長法

技術分野

本発明は、融液の制御方法に関し、特に、結晶を成長する際に用いられる成長法に関する。

背景技術

一般に、融液から結晶を生成する際には、育成結晶の物性に影響を与える融液の状態モードを制御することが必要である。そして、結晶中の不純物濃度の制御又は不純物濃度の均一性等を高めるための種々の方法が知られている。

ところで、例えば、石英るつぼを用いてるつぼ内の融液から結晶を生成する際には、①石英るつぼ ( $\text{SiO}_2$ ) と  $\text{Si}$  融液との界面における石英 ( $\text{SiO}_2$ ) の溶解による融液中への混入、②融液中での濃度勾配による拡散及び融液流による移動、③結晶成長界面から雰囲気中への蒸発 ( $\text{SiO}$ )、④融液表面からの雰囲気中への蒸発 ( $\text{SiO}$ ) の4つのプロセスがある関係上、水平磁場、垂直磁場、カスプ磁場等によって酸素濃度分布の制御を行うことが試みられている。

さらに、浮力対流の影響を抑制するために、融液に回転を与えたり、融液を微小重力下で保持して、結晶を生成する方法も知られている。そして、浮力対流抑制以外にも、例えば、表面張力起因対流、即ち、マランゴニ対流対策として、融液形状、融液サイズ、融液内温度差、雰囲気条件等を最適化する方法等が知られている。

融液の制御において、酸素濃度を制御する手法として、例えば、特開平7-291783号公報に記載されたものが知られている。特開平7-291783号公報に記載された手法では、シリコン (FZシリコン) 中の酸素濃度を高めるため、結晶成長途中のシリコン単結晶のメルトゾーンにおいて、リング状の酸素供給物を用いることが記載されている。さらに、特開平7-291783号公報に記載された手法では、フローティングゾーン法 (FZ法) によって、熔融の先端に石英板を接触させつつ、単結晶を生成し、単結晶の周辺部において、その酸素濃度を中央部の

酸素濃度よりも高くすることが記載されている。

ところが、上述のように、直接的にリング状の酸素供給物又は石英板を用いると、シリコン単結晶全領域に亘って、不均一な酸素濃度分布が発生するばかりでなく、酸素濃度の制御が困難となってしまう。この結果、高品質のデバイスの基板材料として使用できなくなることがある。一方、Siウェハーの不純物濃度の均一な領域のみを選択的に使用するようにしても、製造上のコストが高くなるばかりでなくデバイス特性の信頼性の点からも望ましいものではない。

上述の説明から明らかなように、従来の融液制御手法では、所謂不純物縞と呼ばれるストリエーション、つまり、結晶中に不純物分布の濃度むらが、顕著に生じることになってしまう。なお、このストリエーションは、結晶の中心軸を通るウェハーに鏡面研磨を施した後、例えば、 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 5 : 1$ のエッチング液を用いて検出される。

このように、従来の融液制御手法では、生成結晶内に発生する不純物濃度縞、つまり、ストリエーションを除くことが極めて難しいという問題点がある。言い換えると、ストリエーションは融液中に生じる不規則な温度変動であることが示唆されており、従来の融液制御手法では、結晶成長の均一化を妨げる融液中の不規則温度変動を抑制することが極めて難しいという問題点がある。

本発明の目的は、融液中の不規則温度変動を抑制することのできる融液制御方法及び結晶の成長法を提供することにある。

### 発明の開示

本発明によれば、予め定められた雰囲気中の融液の状態を制御する際に用いられ、前記雰囲気中の特定元素成分の状態を予め定められた所定の状態に制御するようにしたことを特徴とする融液制御方法が得られる。そして、この融液制御方法を用いて、例えば、チョクラルスキー法によって結晶成長を行う。また、この融液制御方法を用いてフローティングゾーン法によって結晶成長を行うようにしてもよい。

### 図面の簡単な説明

第1図は本発明によるFZ法を用いたシステムの一例の構成を示す図である。

第2図は第1図に示すシステムに用いた際の雰囲気酸素分圧及び温度振動のフーリエスペクトルを示す図である。

第3図は本発明によるCZ法を用いたシステムの一例の構成を示す図である。

第4図は第3図に示すシステムにおいて導入酸素分圧が流速に及ぼす効果（影響）を示す図である。

第5図A及びBは第3図に示すシステムにおいて導入酸素分圧が融液の対流モードへ及ぼす効果（影響）を示す図である。

第6図は第3図に示すシステムにおいて導入酸素分圧とSi結晶中の酸素濃度との関係を示す図である。

第7図は第3図に示すシステムにおいて導入酸素分圧が温度振動モードへ及ぼす効果（影響）を示す図である。

第8図は第3図に示すシステムにおいて導入酸素分圧と表面酸素分圧との関係を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下本発明について発明の実施の形態に基づいて説明する。

まず、本発明をフローティングゾーン法（FZ法）に適用した例について説明する。FZ法において、例えば、Si融液を取り巻く雰囲気構成成分中の酸素分圧を制御して、特に、酸素分圧を $1.8 \times 10^{-5}$  MPa以上にして、表面張力起因によるマランゴニ対流を抑制する。その結果、融液の温度振動が単一周波数モードになり、結晶の高品質化、均一化が高まる。

第1図を参照して、図示のFZ法システムは、高純度アルゴンガスボンベ1及びAr-10%O<sub>2</sub>ボンベ4を備えており、高純度アルゴンガスはマスフローコントローラ2aを介してガス精製装置3に与えられて、ここで、不純物を取り除かれる。一方、マスフローコントローラ2bによって、Ar-10%O<sub>2</sub>ボンベ4からのアルゴンベース酸素ドーパントガス及びAr-10%O<sub>2</sub>を精密に制御してガス配管15によって高純度Arガスにアルゴンベース酸素ドーパントガス及びAr-10%O<sub>2</sub>を添加する。

この高純度ArガスとAr-10%O<sub>2</sub>とを混合したアルゴンベース酸素は弁

(バルブ) 6 aを介してマスフローコントローラ 2 c及び2 dに分岐されてマスフローコントローラ 2 cからFZイメージ炉 (赤外線イメージ炉) 8に与えられる。一方、雰囲気酸素分圧 10を測定するため、マスフローコントローラ 2 dからアルゴンベース酸素が酸素センサ 7に与えられる。この酸素センサ 7は酸素濃淡電池による起電力出力を利用したものであり、この酸素分圧測定には、800℃の高温下で、酸素イオンを伝導する性質を有するジルコニア固体電解質酸素センサーを用い、参照電極として、NiとNiOの混合粉末を利用した。そして、この酸素センサー 7では活量差が応じた起電力を得ることができる。

また、雰囲気酸素分圧を精密に制御するため、配管 15にはバルブ 6 b及び6 cを介してマグネシウム (Mg) 脱酸炉 5が接続されており、マグネシウム (Mg) 脱酸炉 5には雰囲気ガスが導入される。このマグネシウム脱酸炉 5は金属マグネシウムとその酸化物との化学平衡を利用している。つまり、マグネシウム脱酸炉 5は、例えば、金属マグネシウム 500 gを電気抵抗炉の中に装填して炉の温度制御によって金属マグネシウムの脱酸効果を利用して雰囲気酸素分圧を精密に制御する。

上述のようにして、酸素分圧を制御しつつ、かつ酸素分圧をリアルタイムで測定して、制御された雰囲気酸素分圧でFZイメージ炉 8によってシリコン融液 11を作製する。図示のように、FZイメージ炉 8には補助ヒータ 16が配置されており、この補助ヒータ 16によってシリコンメルトの温度差を付与している。

このようにして作成したシリコンメルト溶融部において、 $\Phi 0.1$  mmの細密熱電対 9を用いて精密にシリコンメルトの温度振動を測定した。

なお、FZイメージ炉 8にはバルブ 6 dを介して真空ポンプ 12が連結されており、酸素センサ 7はデジタルボルトメータ (DVM) 14 aを介してパソコン 13に接続されており、さらにパソコン 13はDVM 14 bを介して熱電対 9に接続されている。そして、パソコン 13に酸素分圧及び温度振動が表示される。

ここで第2図を参照して、領域 I (PHASE I) から領域 IV (PHASE IV) で雰囲気酸素分圧をコントロールした条件における温度振動データをフーリエ解析した結果について説明する。

第2図から明らかなように、シリコン融液部の上下間の温度差が $\Delta T_L = 52$  Kのとき、低酸素分圧の領域 II (酸素分圧  $P_{O_2} = 3.5 \times 10^{-7}$  MPa) では、複数

周期の温度変動を有していることがわかる。一方、酸素分圧、 $P_{O_2} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ MPa}$ の条件の領域Iでは、温度振動において0.20 Hz付近に周期化の傾向があるが、完全な単一周期の温度振動ではないことが示されている。ところが、さらに、酸素分圧を高めた領域III（酸素分圧 $P_{O_2} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ MPa}$ ）においては、0.70 Hzの明瞭な単一周期を有することがはじめて発見された。また、領域IVにおいて、上下間の温度差 $\Delta T_L = 48 \text{ K}$ 、酸素分圧 $P_{O_2} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ MPa}$ においては、0.65 Hzと0.20 Hzの2つに周期を有する温度振動が変調していることも、はじめて明らかになった。

このことは、表面張力起因対流、つまり、マランゴニ対流の関係式により、説明できる。

表面張力起因対流、つまり、マランゴニ対流は、その強度を無次元マランゴニ数 $Ma = (|\partial \gamma / \partial T|) \Delta T_L / \mu \kappa$ で表わすことができる。ここで、 $\partial \gamma / \partial T$ ：表面張力の温度係数、 $L$ ：系の代表長、 $\mu$ ：粘性率、 $\kappa$ ：熱拡散率である。

上式に示されるように、マランゴニ数は、表面張力の温度係数に依存していることがわかる。即ち、シリコンメルトの表面張力及び温度係数は、雰囲気酸素分圧に依存性があり、かつ、雰囲気酸素分圧が大きくなるに伴って表面張力の温度係数 $\partial \gamma / \partial T$ が小さくなることが予測できる。マランゴニ対流の振動モードは、系のマランゴニ数の増加に伴い、定常流→周期振動流→非周期振動流と遷移する。

第2図に示すように、酸素分圧を高めると、複数周期振動から単一周期振動に遷移する。このことは、雰囲気酸素分圧を高めたことによって、シリコン融液において、化学平衡における酸素の吸着が起こり、シリコン融液の表面張力の温度係数が低減する。その結果、表面張力起因対流であるマランゴニ対流の強さが抑制されることになるのである。

上述の例で示したように、雰囲気酸素分圧を制御することは、上式において粘性率 $\mu$ 、熱拡散率 $\kappa$ が一定、すなわち、融液の物性値が一定ならば、酸素分圧のパラメータである表面張力の温度係数 $\partial \gamma / \partial T$ に加えて、上下の温度差 $\Delta T$ と融液の液柱長さ $L$ の以上3つのパラメータは、マランゴニ数 $Ma$ の制御を実現し、さらにマランゴニの対流モードの単一周期化できる。

次に、本発明をチョクラルスキー法（CZ法）に適用した例について説明する。

この例では、CZ法において、例えば、Si融液をとりまく雰囲気を構成する成分中の酸素の分圧を制御し、特に、導入する酸素分圧を制御して、マランゴニ対流を抑制する。これによって、流れが安定化して、結晶中の酸素濃度の制御を行うことができる。その結果、高品質の単結晶を育成できることになる。さらに、導入する酸素分圧を高めると、融液の温度振動が単一周波数モードになって、結晶の高品質化及び均一化が高まる。

第3図を参照して、図示のCZ法システムにおいて、第1図に示す構成要素と同一の構成要素については、同一の参照番号を付す。CZ法システムはCZイメージ炉21を備えており、第1図に関連して説明したようにして、マスフローコントローラ2cでは、酸素分圧を制御しつつ、高純度ArガスとAr-10%O<sub>2</sub>とを混合したアルゴンベース酸素をCZイメージ炉21に与える。一方、CZイメージ炉21内の雰囲気酸素分圧22を測定するため、マスフローコントローラ2dからアルゴンベース酸素が酸素センサ7に与えられる。

図示のように、CZイメージ炉21は、回転シャフト26を備えており、この回転シャフト26には融液保持材25が支持されている。さらに、融液保持材25を取り囲むようにしてヒータ24が配置されている。そして、融液保持材25にはシリコン融液11が保持され、後述するようにして、シリコン結晶23が生成される。

図示の例では、融液保持材25には、カーボンが用いられている。シリコン引き上げの融液保持材には、一般に、石英ガラスを用いるが、ここでは、雰囲気酸素分圧22の効果を酸素の供給源のない融液保持材で実証するため、カーボンを用いた。なお、雰囲気酸素分圧を利用して酸素濃度を制御する際には、上記のカーボン材の他、窒化物、例えば、BN（窒化ホウ素）、ALN（窒化アルミニウム）が有効である。

CZイメージ炉21には真空ポンプ12が連結されており、酸素センサ7はデジタルボルトメータ（DVM）14aを介してパソコン13に接続されている。そして、パソコン13に酸素分圧及び温度振動が表示される。

第3図では、融液の半径と高さとの比が1：1となるように、Si融液11を生成して、Si融液11の上下間（表面と底面）の温度差を50Kとした。さらに、雰囲気酸素分圧22が1.0E（-8）～1.0E（-4）MPの範囲で、シリコ



ン融液 1 1 の表面において、酸素分圧 2 2 がマランゴニ対流の流速へ与える効果（影響）を明らかにするために、トレーサ粒子（ $ZrO_2$  ジルコニア、 $\Phi 450 \mu m$ ）を挿入して、流速を測定した。この測定結果を第 4 図に示す。

第 4 図から、導入酸素分圧（雰囲気酸素分圧）を高めた状態では、トレーサ粒子の流速が低減されるが分かる。このこと、つまり、トレーサ粒子速度の酸素分圧依存性は、マランゴニ対流の流速が導入酸素分圧をパラメータとして制御できることを示すものである。

ここで、第 5 図 A 及び B に、流れの構造を表わすトレーサ粒子の軌跡を示す。導入酸素分圧が  $1.0 \times 10^{-6}$  MPa では、流れの軌跡が 3 次元的な複雑な流れ構造を有していることが分かる（第 5 図 A）。一方、導入酸素分圧を高めて、 $1.0 \times 10^{-4}$  MPa とすると、流れの軌跡が軸対称的な流れであることが分かる（第 5 図 B）。そして、シリコン表面におけるマランゴニ対流の流速が低減して、シリコン融液内部への流れが抑制されると、対流モードの状態遷移が発生する。

第 6 図に、導入酸素分圧と結晶中の酸素濃度との関係を示す。第 6 図から雰囲気酸素分圧を制御することによって、結晶中の酸素濃度を制御できることが分かる。

第 7 図には、導入酸素分圧と温度振動との関係を示す。第 1 図に関連して説明したように、雰囲気酸素分圧 2 2 を高めた領域（導入酸素分圧  $PO_2 = 1.8 \times 10^{-5}$  MPa）においては、 $0.70$  Hz の明瞭な単一周期を有することが分かる。このことは、マランゴニ対流の関係式により説明できる。

第 1 図及び第 2 図に関連して説明したように、マランゴニ数は、表面張力の温度係数に依存しており、マランゴニ対流の振動モードは、系のマランゴニ数の増加に伴い、定常流→周期振動流→非周期振動流と遷移する。

第 7 図に示すように、酸素分圧を高めると、複数周期振動から単一周期振動に遷移する。このことは、雰囲気酸素分圧を高めたことによって、シリコン融液において、化学平衡における酸素の吸着が起こって、シリコン融液の表面張力の温度係数が低減する。その結果、表面張力起因対流であるマランゴニ対流の強さが抑制されることになる。

そして、雰囲気酸素分圧を制御することは、第 1 図及び第 2 図に関連して説明したように、融液の物性値が一定ならば、酸素分圧のパラメータである表面張力の温

度係数  $\partial \gamma / \partial T$  に加えて、温度差  $\Delta T$  と融液代表長さ  $L$  の以上 3 つのパラメータは、マランゴニ数  $Ma$  の制御を実現し、さらにマランゴニの対流モードの単一周期化できる。

ところで、 $Si$  (融液) -  $O_2$  (ガス) 系においては、 $SiO$  (ガス) の蒸気圧  $P_{SiO}^{VAP} 1.7 E (-4) MPa$  が  $Si$  (融液) の蒸気圧  $P_{Si}^{VAP} 3.8 E (-8) MPa$  より大きいので、導入酸素分子が  $Si$  メルト表面での酸素分子と瞬時に  $SiO$  (ガス) として反応する。このことから、シリコンメルト表面における表面酸素分圧は、導入酸素分圧より低くなると予想される。また、化学平衡論による  $Si(l)$  と  $O_2(g)$  の反応によって、 $1693 K$  で  $SiO_2$  (固体) が析出する飽和酸素分圧は、 $1.3 E (-20) MPa$  である。

発明者らによる実験では、導入酸素分圧  $1.0 E (-4) MPa$  においては、シリコン融液は、自由表面があることが観測されるものの、 $1.0 E (-4) MPa$  より僅かに導入酸素分圧を高めると、 $SiO_2$  (固体) が析出をはじめることが観測された。

また、導入酸素分圧が  $1.0 E (-2) MPa$  であると、シリコン融液におけるマランゴニ対流は、観測されず、表面が、 $SiO_2$  (固体) より覆われることが明らかになった。

以上の結果から、飽和酸素分圧は、導入酸素分圧が  $1.0 E (-4)$  から  $1.0 E (-2) MPa$  の範囲に、シリコン表面における飽和酸素分圧が存在することがわかる。これらの結果をもとに、導入酸素分圧と外挿による表面酸素分圧の関係を第 8 図に示す。導入酸素分圧が  $1.0 E (-4) MPa$  であると、表面酸素分圧は、 $9.6 E (-22) MPa$  となる。また、温度振動において、単周期化における導入酸素分圧  $1.8 E (-5) MPa$  は、表面酸素分圧  $3.1 E (-23) MPa$  と見積もることができる。

従って、導入する酸素分圧を制御して、マランゴニ対流を抑制する際には、表面酸素分圧は、化学平衡論における飽和酸素分圧以下の範囲である。つまり、シリコン融液の自由表面が存在し、マランゴニ対流を導入酸素分圧、または、表面酸素分圧をパラメータとして、流れのモードを制御して、高品質の単結晶を育成することができる。

上述のようにして、酸素分圧を利用すれば、シリコン融液のマランゴニの対流を自由にコントロールできることができる。このことは、今後、400mm時代を迎えるCZ法におけるシリコンの結晶育成における新たなプロセスパラメータとして利用できるばかりでなく、総合伝熱解析における数値シミュレーション技術にも利用することができる。

なお、上述の例では、融液がSiの場合について説明したが、他の半導体、金属、又はポリマー等にも本発明の原理が適用でき、材料は上述の例に限定しなくてもよい。また、Si以外の材料の場合は、分圧を制御する成分は酸素に限定されない。

### 発明の効果

以上説明したように、本発明では、マランゴニ対流以外の浮力対流などが効果的に抑制され、例えば、結晶成長フローティングゾーン法（FZ法）において、融液内の温度振動が単一周期となって、温度振動の乱れが無くなるので、均一性の高い結晶を生成できるという効果がある。

さらに、結晶成長チョクラルスキー法（CZ）においても、酸素分圧を制御することによって、融液内の表面におけるマランゴニ対流を制御することができ、これによって、流れの温度振動が単周化されるばかりでなく、温度振動の乱れがなくなり、かつ酸素濃度分布を均一とすることができる。その結果、高品質結晶を提供できるという効果がある。酸素分圧をパラメータとして、結晶中の酸素濃度を制御することもできる。

## 請求の範囲

1. 予め定められた雰囲気中の融液の状態を制御する際に用いられ、前記雰囲気中の特定元素成分の状態を予め定められた所定の状態に制御するようにしたことを特徴とする融液制御方法。
2. 請求項 1 に記載された融液制御方法において、前記融液を取り囲む雰囲気の一部は、るつぼと融液界面又はるつぼ開口部の融液表面であることを特徴とする融液制御方法。
3. 請求項 1 又は請求項 2 に記載された融液制御方法において、融液は Si 融液であることを特徴とする融液制御方法。
4. 請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載された融液制御方法において、特定元素が酸素であることを特徴とする融液制御方法。
5. 請求項 4 に記載された融液制御方法において、前記るつぼ融液界面では酸素濃度を制御し、前記るつぼ開口部では融液表面の酸素分圧を制御するようにしたことを特徴とする融液制御方法。
6. 請求項 5 に記載された融液制御方法において、前記るつぼ開口部の融液表面における酸素分圧は、融液表面の径方向に変化することを特徴とする融液制御方法。
7. 請求項 5 に記載された融液制御方法において、前記るつぼ開口部融液表面の酸素分圧の径方向への変化は、前記るつぼの中心軸から外周に向かって高圧になることを特徴とする融液制御方法。
8. 請求項 5 乃至 7 のいずれかに記載された融液制御方法において、融液表面をとりまく雰囲気は酸素分圧を制御したアルゴン雰囲気であることを特徴とする融液制御方法。
9. 請求項 5 乃至 8 のいずれかに記載された融液制御方法において、酸素検出器で酸素分圧をモニタして前記酸素分圧を調整するようにしたことを特徴とする融液制御方法。
10. 請求項 5 乃至 9 のいずれかに記載された融液制御方法において、前記酸素分圧は  $1.8 \times 10^{-5}$  MPa 以上の予め定められた所定の状態であることを特

徴とする融液制御方法。

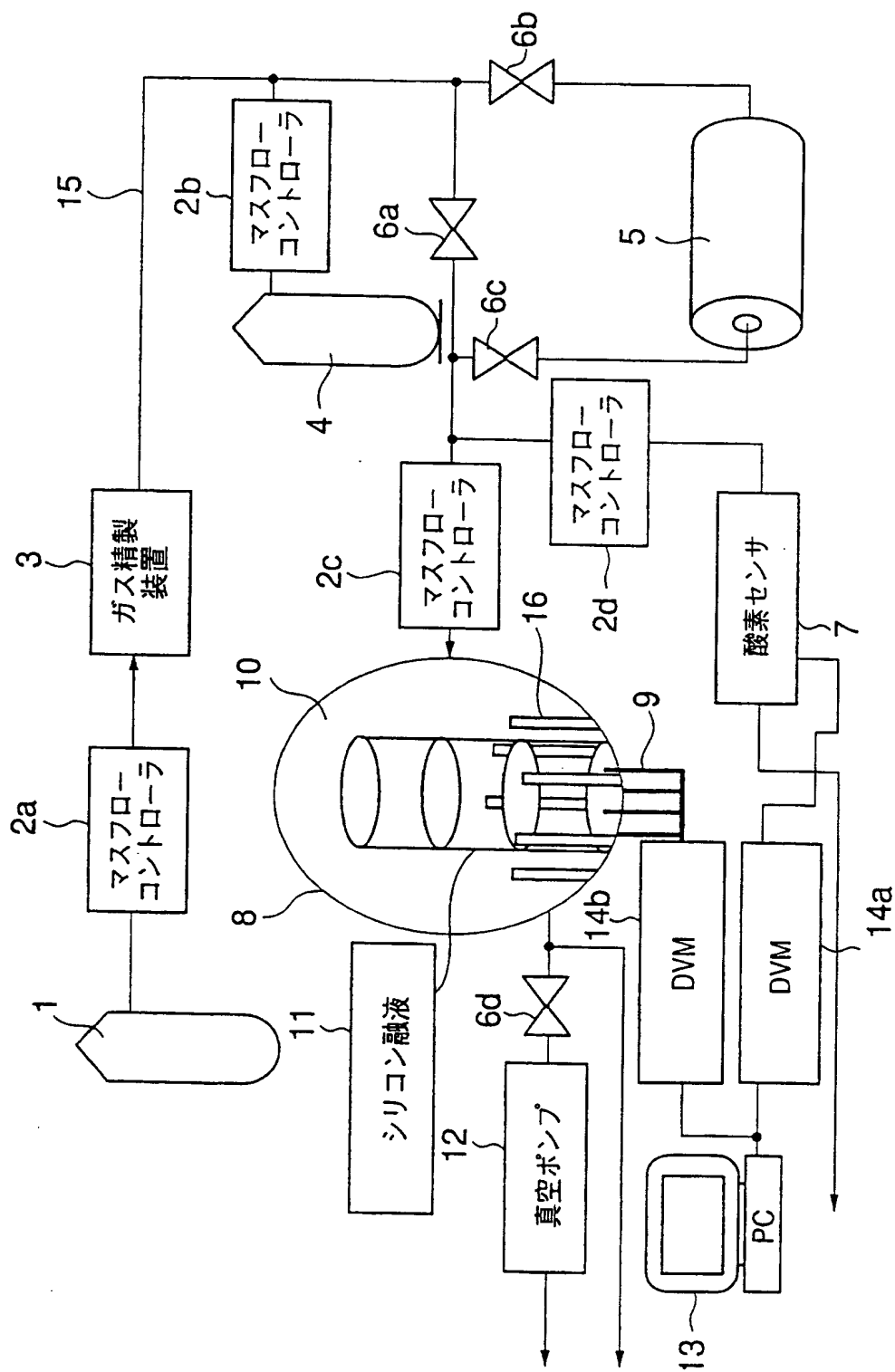
11. 請求項1乃至10のいずれかに記載された融液制御方法において、マランゴニ対流以外の浮力対流を抑制するようにしたことを特徴とする融液制御方法。

12. 請求項1乃至11のいずれかに記載された融液制御方法を用いてチョクラルスキー法によって結晶成長を行うようにしたことを特徴とする結晶の成長法。

13. 請求項12に記載された結晶の成長法において、前記融液を取り囲む雰囲気酸素分圧を制御し、さらに、育成する結晶の酸素濃度を制御するようにしたことを特徴とする結晶の成長法。

14. 請求項1乃至11のいずれかに記載された融液制御方法を用いてフローティングゾーン法によって結晶成長を行うようにしたことを特徴とする結晶の成長法。

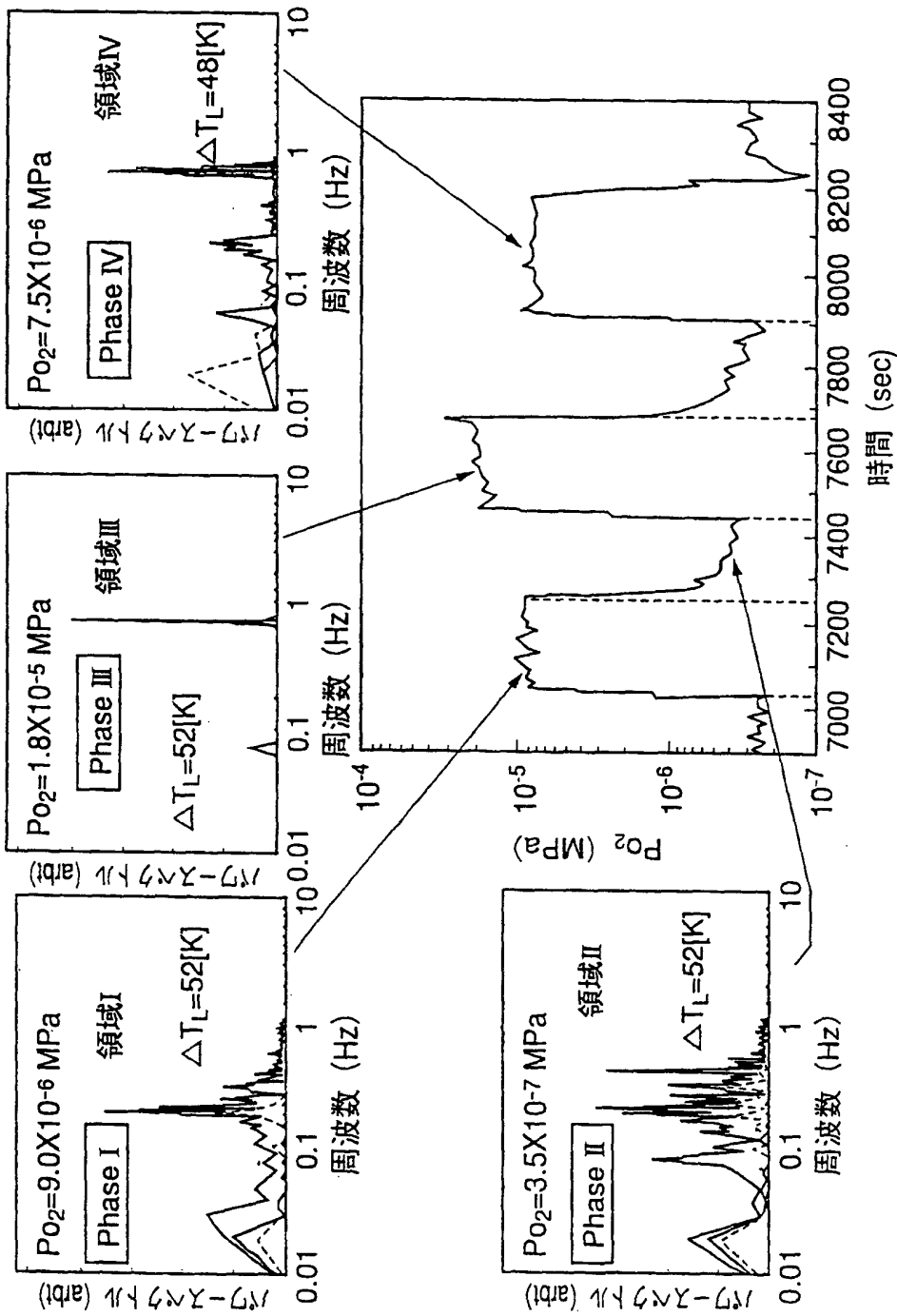




圖一







第2図



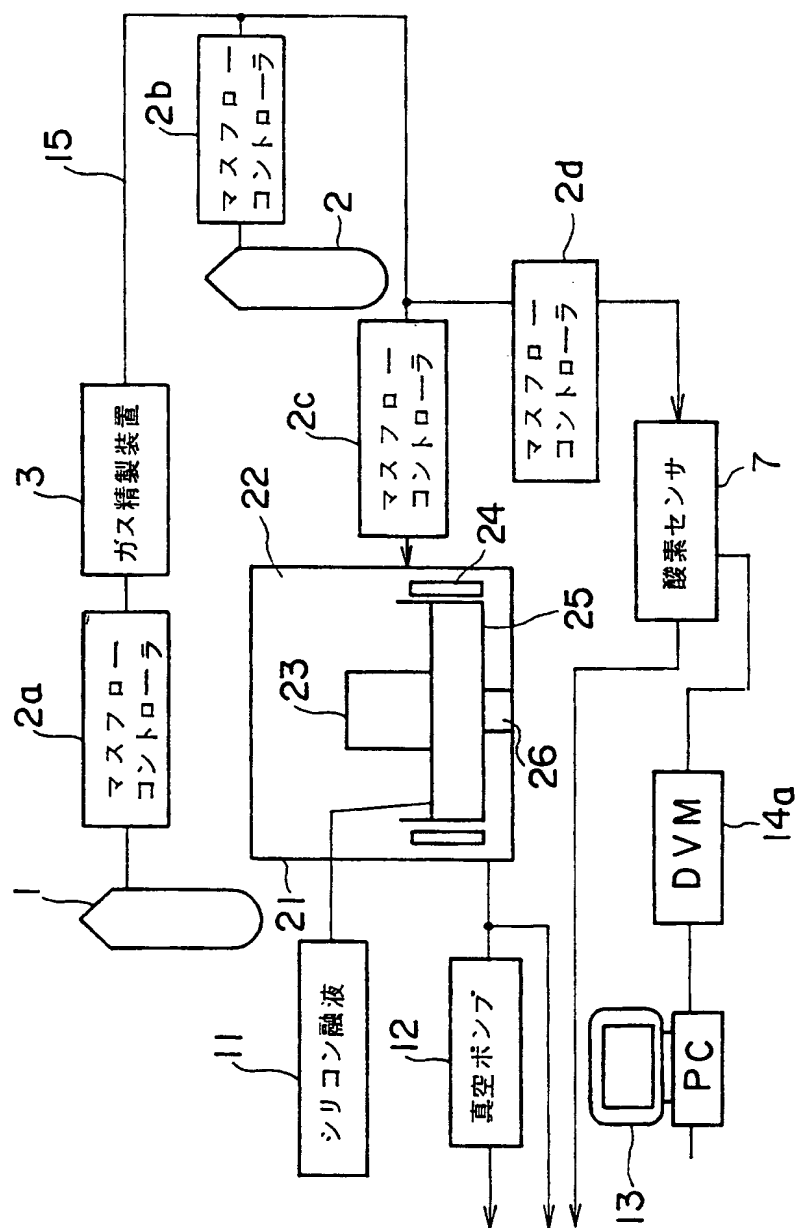
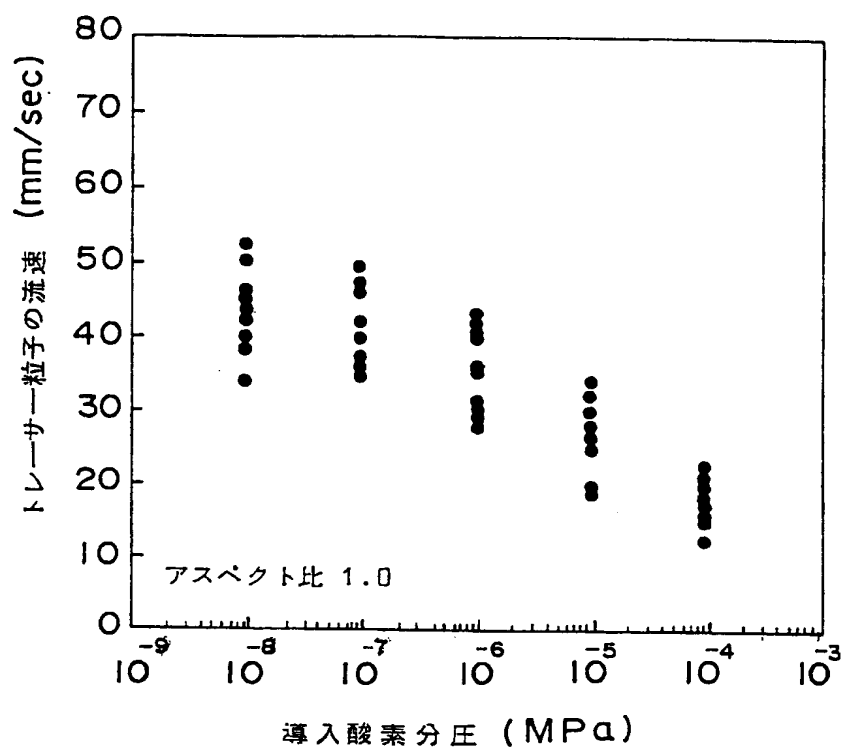
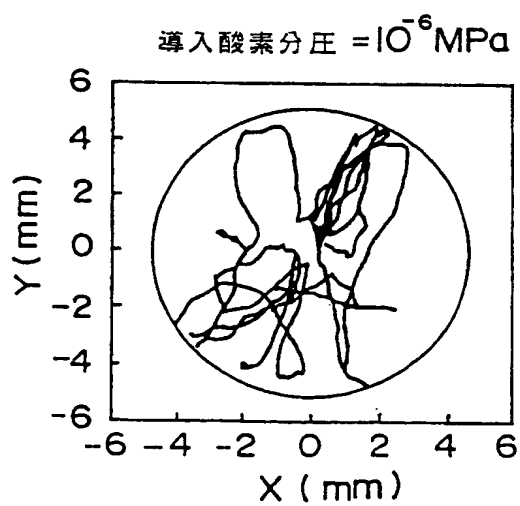


図 3 無

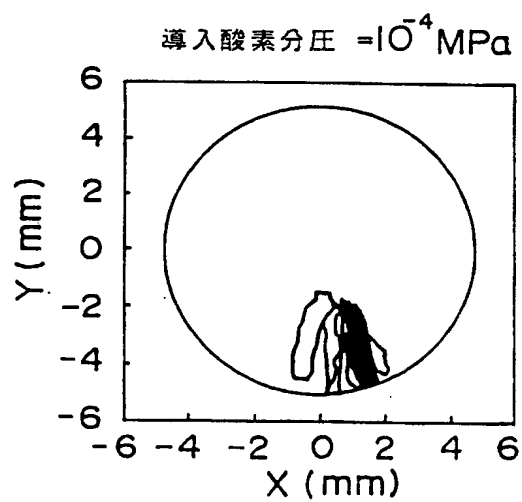




第4図

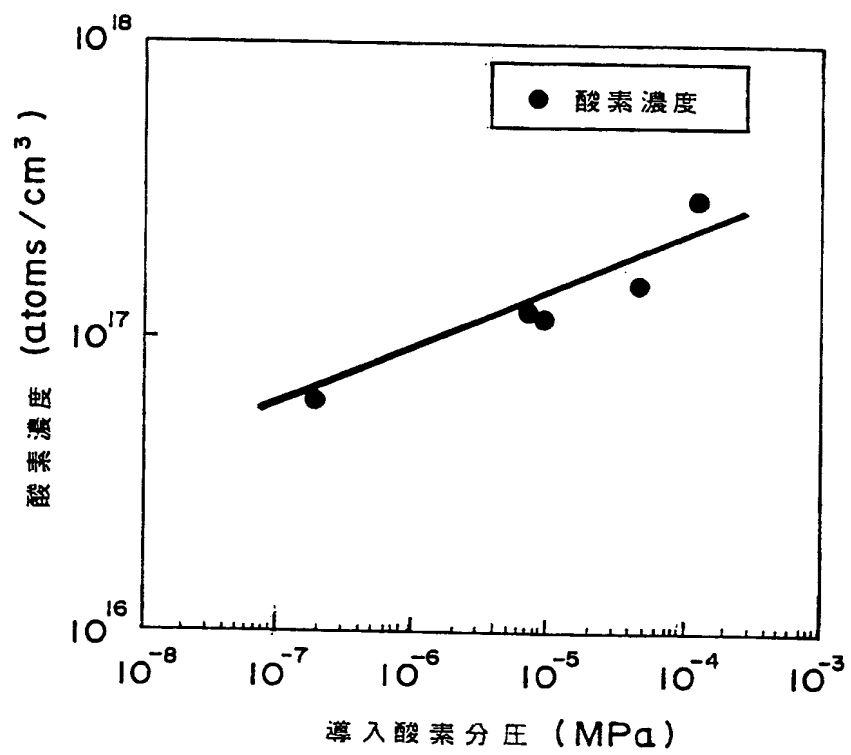


第5図 A



第5図 B

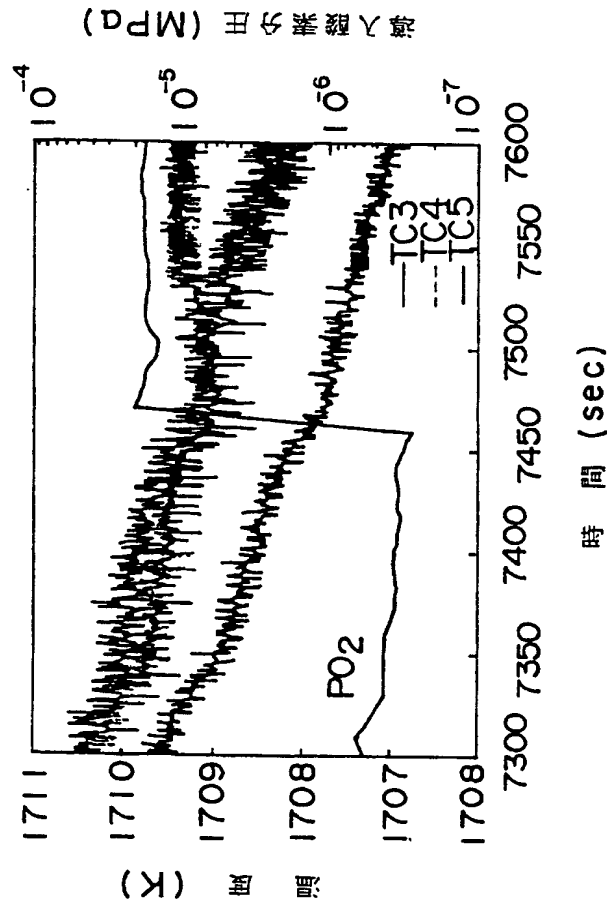
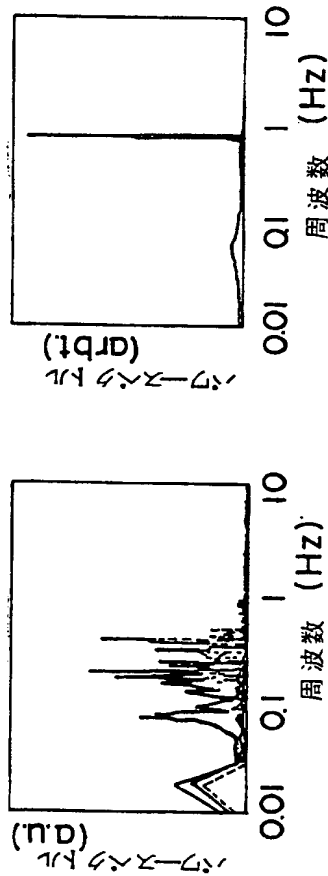




第6図

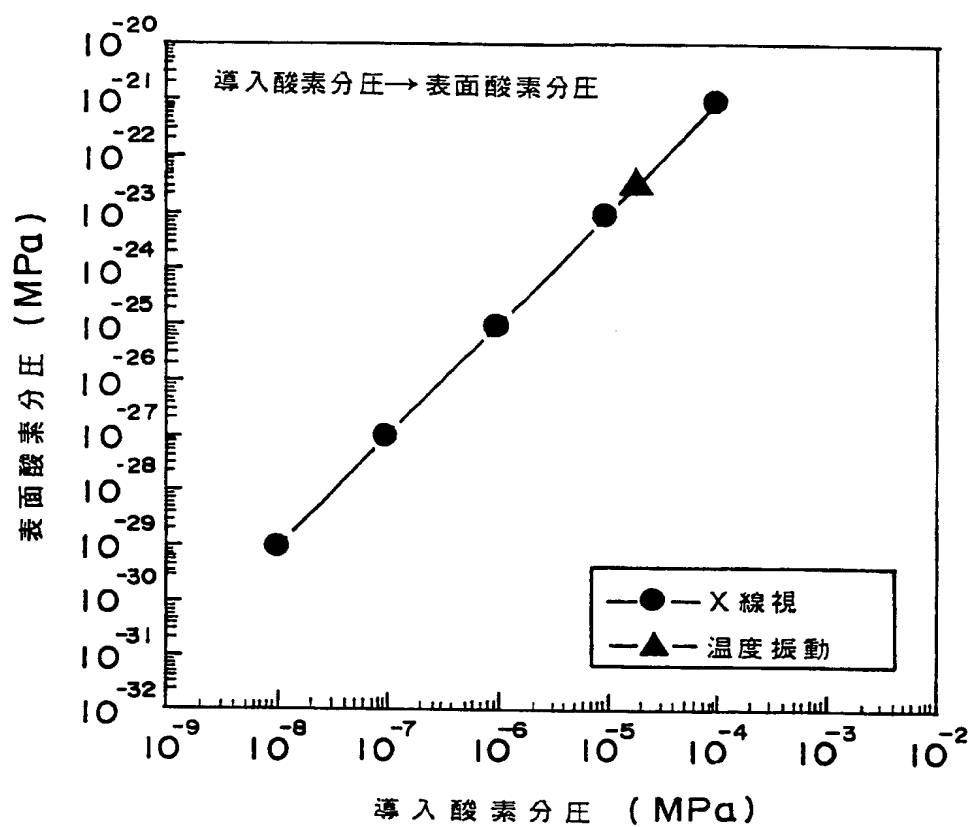






第7図





第8図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01820

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C30B13/00, 15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE; marangoni, molten, silicon, oxygen (CA FILE)

JICST FILE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 07-082075, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 28 March, 1995 (28.03.95), Claim 1 (Family: none)	1, 2, 4, 5, 10, 12
A	Z. Niu et al., "Effect of oxygen and temperature on the surface tension of molten silicon", <i>Nippon Kesshou Seichou Gakkaishi</i> , Vol. 24, No. 4, 1997, pp. 369-378	1-13
A	JP, 08-259380, A (NEC Corporation), 08 October, 1996 (08.10.96) (Family: none)	1-13
A	T. Hibiya et al., "Interfacial phenomena of molten silicon: Marangoni flow and surface tension", <i>Phil. Trans. R. Soc. Lond. A</i> , Vol. 356, 1998, pp. 899-909	1-11, 14
A	JP, 07-291783, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 07 November, 1995 (07.11.95) (Family: none)	1-11, 14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
04 July, 2000 (04.07.00)

Date of mailing of the international search report  
11 July, 2000 (11.07.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01820

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C30B13/00, 15/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE; marangoni, molten, silicon, oxygen (CA FILE)

JICST化学技術文献ファイル

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 07-082075, A(三菱重工業株式会社), 28. 3月. 1995(28. 03. 95), 請求項1(ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 10, 12
A	Z. Niu et al., "Effect of oxygen and temperature on the surface tension of molten silicon", 日本結晶成長学会誌, Vol. 24, No. 4, 1997, pp. 369-378	1-13
A	JP, 08-259380, A(日本電気株式会社), 8. 10月. 1996(08. 10. 96), (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 07. 00

国際調査報告の発送日

11.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十 棲 毅

4G

9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	T. Hibiya et al., "Interfacial phenomena of molten silicon: Marangoni flow and surface tension", Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, Vol. 356, 1998, pp. 899-909	1-11, 14
A	JP, 07-291783, A(住友金属工業株式会社), 7. 11月. 1995(07. 11. 95), (ファミリーなし)	1-11, 14